

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/102733 A1

(51) 国際特許分類⁷: C03C 8/24, 8/10, H01J 9/02, 11/02

[JP/JP]; 〒100-8405 東京都 千代田区 有楽町一丁目
1 2 番 1 号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/05797

(22) 国際出願日: 2002 年 6 月 11 日 (11.06.2002)

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤峰 哲 (FUJIMINE, Satoshi) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県 横浜市 神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP). 渋谷 幸一 (SHIBUYA, Koichi) [JP/JP]; 〒100-8405 東京都 千代田区 有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 真鍋 恒夫 (MANABE, Tsuneo) [JP/JP]; 〒221-8755 神奈川県 横浜市 神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内 Kanagawa (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

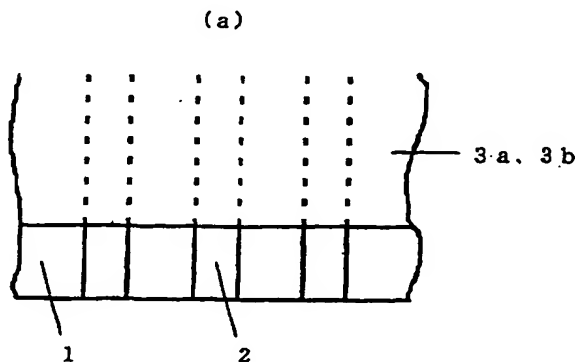
(30) 優先権データ:
特願2001-181865 2001 年 6 月 15 日 (15.06.2001) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED)

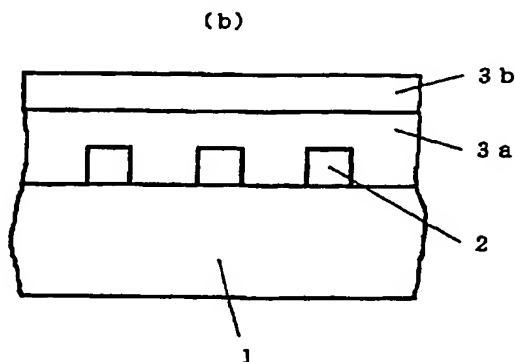
[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING GLASS SUBSTRATE WITH METAL ELECTRODE

(54) 発明の名称: 金属電極付きガラス基板の製造方法



(57) Abstract: A method for producing a glass substrate with metal electrodes which involves forming two or more metal electrodes (2) on a glass substrate (1) containing 1 mole % or more of an alkali metal oxide, and laminating inorganic powder layers (3a, 3b) containing 50 mass % or more of a low melting point glass powder so as to cover a part of each metal electrode, followed by firing, wherein the low melting point glass powder contained in the uppermost inorganic powder layer (3b) has a B₂O₃ content of less than 40 mole % and the inorganic powder layer (3b) has a thickness such that the product resulting from the firing of the inorganic powder layer (3b) has a thickness of 3 μm or more.



[続葉有]



(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒101-0042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

アルカリ金属酸化物を1モル%以上含有するガラス基板1上に2以上の金属電極2を形成し、金属電極2の各一部を被覆するように、低融点ガラス粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層3a、3bを積層し、焼成する方法であって、最上層の無機物粉末層3bに含有されている低融点ガラス粉末の B_2O_3 含有量が40モル%未満であり、無機物粉末層3bを焼成して得られる焼成体の厚さを3 μm 以上とするべく無機物粉末層3bの厚さが決められている方法である。

明細書

金属電極付きガラス基板の製造方法

技術分野

本発明は、プラズマディスプレイパネル（PDP）の前面基板等を使用される、銀電極等の金属電極付きガラス基板の製造方法に関する。

背景技術

PDPの前面板（表示面）に使用されるガラス基板の表面には通常、ITO（スズがドーパされた酸化インジウム）等の透明電極が線状に多数形成され、それらの上に線状銀電極が形成される。該線状銀電極は、低融点ガラス粉末を主成分として含有する無機物粉末層を焼成して得られる誘電体層によって被覆される。該被覆は線状銀電極間の電気絶縁のために、また、PDPのプラズマ放電を安定化させるために行われるものであるが、線状銀電極の配線部分については前記被覆は行われず、線状銀電極が露出している。

前記低融点ガラスとして、従来、 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系、 $PbO-B_2O_3-ZnO$ 系、 $Bi_2O_3-B_2O_3$ 系等の B_2O_3 含有低融点ガラスが使用されており、その B_2O_3 含有量は40モル%未満であった。そのメカニズムは不明であるが、 B_2O_3 含有量が約40モル%以上である低融点ガラスを使用すると前記誘電体層による線状銀電極間の電気絶縁性が低下することがあり、その結果、PDPの信頼性が低下するおそれがあったからである。

近年PDPの消費電力を少なくするために、前記誘電体層の比誘電率 ϵ を低下させることが望まれており、該誘電体層の主成分である低融点ガラスについては、その ϵ を11以下とすることが望まれている。なお、 B_2O_3 含有量が40モル%未満である従来の B_2O_3 含有低融点ガラスの ϵ は典型的には12～15である。

B_2O_3 含有低融点ガラスの ϵ を低下させるためには B_2O_3 含有量の増大が有効

であることが知られているが、一方、 B_2O_3 含有量を約40モル%以上にすると前述のようにPDPの信頼性が低下するおそれがあった。

本発明は、 ϵ が1以下である誘電体層によって線状銀電極を被覆しても、PDPの信頼性低下のおそれが小さい金属電極付きガラス基板の製造方法の提供を目的とする。

発明の開示

本発明は、アルカリ金属酸化物を1モル%以上含有するガラス基板上に2以上の金属電極を形成し、該2以上の金属電極の各一部を被覆するように、低融点ガラス粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層を2層以上積層し、焼成して金属電極付きガラス基板を製造する方法であって、金属電極から最も離れている最上層の無機物粉末層に含有されている低融点ガラス粉末の B_2O_3 含有量が40モル%未満であり、該最上層の無機物粉末層を焼成して得られる焼成体の厚さを3 μm 以上とするべく該最上層の無機物粉末層の厚さが決められていることを特徴とする金属電極付きガラス基板の製造方法を提供する。

本発明者は、 B_2O_3 を40モル%以上含有する低融点ガラスの粉末を用いて線状銀電極を被覆した場合に起るとされている前記線状銀電極間の電気絶縁性低下が、次のようなメカニズムにより生じるとの考察に基づき、本発明に至った。

(1) B_2O_3 を40モル%以上含有する低融点ガラス粉末を主成分とする無機物粉末層を焼成して線状銀電極を被覆する際に、低融点ガラスからホウ酸が揮散する。

(2) 該揮散したホウ酸は線状銀電極間のガラス基板表面に付着する。

(3) 一方、ガラス基板中のアルカリ金属は空気中に存在する水分の影響でガラス基板から溶出し、前記付着したホウ酸と反応してアルカリ金属ホウ酸塩を生成する。

(4) 隣合う線状銀電極間に直流電圧を印加すると、前記アルカリ金属ホウ酸塩中に線状銀電極から銀が溶出し枝状の銀溶出体（以下銀樹という。）が生成する。

(5) 隣合う線状銀電極から生成した銀樹が接触することにより該隣合う線状銀電極間の電気絶縁性が低下する。

次に、上記メカニズムを想到するに至った経緯を説明する。

表1の B_2O_3 から K_2O までの欄にモル%表示で示す組成となるように原料を調合、混合し、該混合された原料を白金ルツボに入れて1200℃で60分間溶解し熔融ガラスとした。次にこの熔融ガラスを流し出し、冷却後アルミナ製ボールミルを用いて粉碎しガラス粉末とした(例A~G)。

例A~Gのガラス粉末の軟化点(単位:℃)およびホウ酸揮散量(単位: $\mu g/cm^3$)を以下のようにして測定した。結果を表1に示す。

軟化点:昇温速度10℃/分の条件で示差熱分析(DTA)を行って測定した。

ホウ酸揮散量:ガラス粉末を、直径12mm、高さ5mmの円柱状に成形し、これを内径30mm、高さ8mmのアルミナ製円筒状容器内に入れた。次に、該容器上部をアルミナ板で塞いで容器内部を密閉状態として、表1の焼成温度の欄に示す温度(単位:℃)に30分間保持して焼成した。冷却後、前記アルミナ板の容器内部側の面に付着したホウ酸の質量を誘導結合プラズマ(ICP)発光分光法によって測定した。結果は、前記焼成によって得られたガラスの質量と、アルキメデス法によって別に測定したガラスの密度とから求めた前記ガラスの体積によって前記付着したホウ酸の B_2O_3 換算質量を除いたもので表示する。

次に、各ガラス粉末100gを、 α -テルピネオールにエチルセルロースを質量百分率表示で15%溶解させたビヒクル25gと混練しガラスペーストとした。

得られたガラスペーストを、図2に示すような銀電極付きガラス基板に塗布し、120℃で10分間乾燥後、前記焼成温度の欄に示す温度に30分間保持して焼成した。この焼成によって得られた焼成体(誘電体層)の厚さは22~25 μm であった。

図2において、1はガラス基板、2は銀電極であり、図2の点線で示す部分にガラスペーストを塗布した。

ガラス基板 1 は、厚さが 2.8 mm、大きさが 4 cm × 4 cm であるガラス板である。そのモル%表示の組成は、SiO₂ 66.5%、Al₂O₃ 4.7%、Na₂O 4.8%、K₂O 4.4%、MgO 3.4%、CaO 6.2%、SrO 4.7%、BaO 3.6%、ZrO₂ 1.7%、であり、また、ガラス転移点 T_g は 626℃、50～350℃における平均線膨張係数 α は $83 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ である。

銀電極 2 は、厚さが 5 μm、幅が 0.5 mm の線状電極からなる櫛形状のもの 2 個が対向するように形成されている。隣合う線状電極の中心線間距離は 2 mm である。

また、図 2 の点線で示す部分の大きさは 1 cm × 3 cm である。

次に、焼成された各ガラス基板を、対向する櫛形状電極間に 140 V の直流電圧を印加した状態で、温度が 85℃、湿度が 80% に保持された恒温恒湿槽内に 2 時間置いた後、取り出した。

前記取り出したガラス基板の誘電体層には、各線状電極から隣合う線状電極に向って伸びる枝状のものが多数認められた。該枝状のものを前記銀樹と考え、その長さ（単位：mm）を測定した。結果を表 1 の銀樹の欄に示す。

表 1

例	A	B	C	D	E	F	G
B ₂ O ₃	15	26	24	7	33	50	58
SiO ₂	45	29	17	43	15	15	14
PbO	33	34	0	40	0	20	0
Bi ₂ O ₃	0	0	0	0	0	0	11
Al ₂ O ₃	7	6	1	7	3	4	1
MgO	0	0	2	3	0	0	0
CaO	0	0	2	0	2	0	0
SrO	0	0	2	0	0	0	0
BaO	0	5	2	0	0	11	16
ZnO	0	0	38	0	31	0	0
Li ₂ O	0	0	4	0	6	0	0
Na ₂ O	0	0	4	0	10	0	0
K ₂ O	0	0	4	0	0	0	0
軟化点	550	570	560	560	540	580	590
焼成温度	550	560	560	580	560	580	580
ホウ酸揮散量	3	6	6	0	6	23	35
銀樹	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	1.6	1.8

以上のことから、次のように考察した。

(a) ホウ酸揮散量が $6 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ 以下であれば銀樹の長さが 0.1 mm 未満であり前記線状銀電極間の絶縁性低下は起りにくい。

(b) 例 G、H の B₂O₃ 含有量とホウ酸揮散量のデータを用いてホウ酸揮散量が $6 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ となる B₂O₃ 含有量を求めると 39 モル%であった。すなわち、ガラス粉末の B₂O₃ 含有量が 39 モル%以下であれば前記線状銀電極間の絶縁性低下は起りにくい。逆に、該 B₂O₃ 含有量が 40 モル%以上では前記線状銀電極間の絶縁性低下が起るおそれがある。これは、B₂O₃ 含有量が 40 モル%未満である低融点ガラスを使用すると誘電体層による線状銀電極間の電気絶縁性低下が起りにくい、という従来を経験を裏付けるものである。

図面の簡単な説明

図1は本発明の金属電極付きガラス基板の製造方法を説明する図である。図2は銀樹の長さの測定方法を説明する図である。

符号の1はガラス基板、2は金属電極、3aは無機物粉末層、3bは無機物粉末層（最上層）である。

発明を実施するための最良の形態

本発明でいう低融点ガラス粉末とは軟化点が 650°C 以下であるガラスの粉末である。その軟化点は典型的には $520\sim 620^{\circ}\text{C}$ である。また、該軟化点をガラス基板の T_g から減じた値は 30°C 以下であることが好ましい。

低融点ガラス粉末の α からガラス基板の α を減じた値は $-15\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}\sim +5\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であることが好ましい。

低融点ガラス粉末、特に後述する最上層の無機物粉末層以外の無機物粉末層が含有する低融点ガラス粉末の ε は、PDPの消費電力を低減させるために1以下であることが好ましく、より好ましくは1以下、特に好ましくは9以下である。

低融点ガラス粉末は、後述する焼成時等において金属電極、透明電極等と反応しないものであることが好ましい。

PDPの前面板に使用される金属電極付きガラス基板の製造に本発明を適用する場合について図1を用いて説明する。なお、本発明はこれに限定されない。

図1において、1はガラス基板であり、2はガラス基板1に2以上形成されている線状の金属電極であり、3a、3bはいずれも低融点ガラス粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層である。（a）は平面図であり、（b）は（a）において金属電極2が無機物粉末層3a、3bによって被覆されている部分の断面図である。なお、図1では、ガラス基板1と金属電極2の間に通常形成されるITO等の透明電極は省略されている。

ガラス基板1はアルカリ金属酸化物（以下 R_2O という）を1モル%以上含有するガラスからなり、通常、 T_g は $550\sim 620^{\circ}\text{C}$ 、 α は $80\times 10^{-7}\sim 90$

$\times 10^{-1}/^{\circ}\text{C}$ 、厚さは1～3 mmである。前記ガラスとして、通常、 SiO_2 系ガラス、たとえばソーダライムシリカガラス等の $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O}-\text{R}'\text{O}$ 系ガラス（ $\text{R}'\text{O}$ はアルカリ土類金属酸化物）が用いられる。

ガラス基板1上には、まずITO等の透明電極が、たとえば次のようにして形成される。すなわち、スパッタリング法、真空蒸着法等によってガラス基板1の表面全面に成膜後、感光性レジストを塗布し、マスクを通して露光し、現像してレジストパターンを形成する。次に、レジストのない部分をエッチングして線状にパターニング後レジストを除去して線状の透明電極がガラス基板1上に形成される。典型的には、該線状透明電極の厚さは0.1～0.3 μm 、幅は50～200 μm 、隣合う線状の透明電極の中心線間距離は100～400 μm である。

ガラス基板1の上に形成された前記透明電極の上に、線状の金属電極2が形成される。金属電極2は通常、金属粉末と感光性樹脂等からなる感光性金属ペーストを印刷し、フォトマスクを介して露光し、現像した後、焼成して形成される。典型的には、該線状の金属電極2の厚さは4～10 μm 、幅は30～150 μm 、隣合う線状の金属電極2の中心線間距離間隔は100～400 μm である。なお、金属電極2の形状は線状に限定されない。

金属電極2は、金、銀、銅、アルミニウム等の金属またはこれらの合金からなる。通常は、金属電極付きガラス基板またはPDPの製造に際して行われる各種焼成または熱処理において安定であり、また導電性が高く比較的安価である銀が好んで使用される。金属電極2は、質量百分率表示で50%以上の銀を含有することが好ましく、典型的には銀のみからなる。

次に、金属電極2の各一部（図1（a）において点線で示されている部分）の上に、それらを被覆するように、低融点ガラス粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層3aを形成する。無機物粉末層3aを焼成して得られる焼成体の厚さは典型的には20～40 μm である。

なお、前記各一部以外の金属電極2の各部分（図1（b）において実線で示されている部分）は配線のために露出されるべき部分、すなわち、無機物粉末層3aおよび後述する無機物粉末層3bのいずれによっても被覆されない部分である。

。前記配線のために露出されるべき部分の長さは典型的には2～3 cmである。

無機物粉末層3aが含有する低融点ガラス粉末の B_2O_3 含有量は40モル%以上であることが好ましい。40モル%未満では前記焼成体の ϵ が大きくなるおそれがある。より好ましくは45モル%以上である。また、 B_2O_3 含有量は好ましくは70モル%以下である。70モル%超では耐水性が低下するおそれがある。より好ましくは60モル%以下である。

前記 B_2O_3 含有量が40モル%以上である低融点ガラス粉末は、酸化物基準のモル%表示で本質的に、

B_2O_3	40～70%、
SiO_2	0～60%、
PbO	0～50%、
Bi_2O_3	0～25%、
ZnO	0～30%、
Al_2O_3	0～20%、
$MgO+CaO+SrO+BaO$	0～30%、
$Li_2O+Na_2O+K_2O$	0～30%、

からなることが好ましい。

以下各成分についてモル%表示を用いて説明する。

B_2O_3 はガラスの軟化点を下げ、ガラスを安定化し、かつ ϵ を下げる成分であり、必須である。40%未満では ϵ が高くなる、または軟化点が高くなる。70%超では耐水性が低くなる。

SiO_2 は必須ではないがガラスを安定化させる成分であり60%まで含有してもよい。60%超では軟化点が高くなる。

PbO 、 Bi_2O_3 、および ZnO はいずれも必須ではないが、ガラスの軟化点を下げるためにそれぞれ50%まで、25%まで、および30%まで含有してもよい。また、これらの含有量の合計 $PbO+Bi_2O_3+ZnO$ は10～50%であることが好ましい。10%未満では軟化点が高くなる。50%超では ϵ が高くなる。

Al_2O_3 は必須ではないがガラスを安定化させる成分であり20%まで含有してもよい。20%超では軟化点が高くなる。

MgO、CaO、SrOおよびBaOはいずれも必須ではないが、ガラスを安定化させるために合計で30%まで含有してよい。30%超ではガラス化が困難になる。

Li_2O 、 Na_2O および K_2O はいずれも必須ではないが、ガラスの軟化点を下げるために合計で30%まで含有してよい。30%超では α が大きくなりすぎる、または電気絶縁性が低下するおそれがある。

前記好ましい低融点ガラス粉末は本質的にこれらの成分からなるが、本発明の目的を損なわない範囲で他の成分を含有してもよい。

無機物粉末層3aは、低融点ガラス粉末を必須成分として含有し、その質量百分率表示の含有量は50%以上である。

無機物粉末層3aは前記低融点ガラス粉末以外の成分を本発明の目的を損なわない範囲で含有してもよい。たとえば、本発明をPDPの背面板に使用される金属電極付きガラス基板の製造に適用する場合には、そのような成分として白色耐熱顔料、黒色耐熱顔料、セラミックスフィラー等が挙げられる。また、後述するガラスペースト、グリーンシート等にする場合は樹脂、溶剤等が添加され混合される。

前記金属電極2の各一部の上に、それらを被覆するように無機物粉末層3aを形成する方法としては、たとえば次のようにガラスペーストとして塗布する方法が挙げられる。すなわち、低融点ガラス粉末をエチルセルロース等の樹脂、および、 α -テルピネオール、ブチルカルピトールアセテート等の溶剤と混練してガラスペーストとし、スクリーン印刷、ブレードコート等により塗布する。ガラスペーストの質量百分率表示組成は、典型的には、低融点ガラス粉末60~80%、樹脂1~10%、溶剤10~30%、である。

無機物粉末層3aの上に、低融点ガラス粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層3bが積層される。無機物粉末層3bは金属電極2から最も離れている最上層の無機物粉末層である。

無機物粉末層 3 a の上に無機物粉末層 3 b を形成する方法としては、たとえば前記ガラスペーストとして塗布する方法が挙げられる。

無機物粉末層 3 b の厚さは、無機物粉末層 3 b を焼成して得られる焼成体の厚さが $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上となるように決められる。該厚さが $3\text{ }\mu\text{m}$ 未満では前記ホウ酸揮散量が多くなりすぎるおそれがある。好ましくは $5\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。また、前記厚さは典型的には $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。

無機物粉末層 3 b が含有する低融点ガラス粉末において B_2O_3 は必須成分ではないが、ガラスを安定化し、また軟化点を下げるために 40 モル% 未満の範囲で含有してもよい。40 モル% 以上では、後述する焼成時において前記ホウ酸揮散量が多くなりすぎ、隣合う金属電極 2 間の電気絶縁性が低下するおそれがある。

無機物粉末層 3 b が含有し、 B_2O_3 含有量が 40 モル% 未満である低融点ガラス粉末は、下記酸化物基準のモル% 表示で、

B_2O_3	0 ～ 40 % 未満、
SiO_2	0 ～ 60 %、
PbO	0 ～ 50 %、
Bi_2O_3	0 ～ 25 %、
Al_2O_3	0 ～ 20 %、
ZnO	0 ～ 30 %、
$\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO}$	0 ～ 30 %、
$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	0 ～ 30 %、

から本質的になり、 $\text{PbO} + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ が 30 ～ 75 % であることが好ましい。以下各成分についてモル% 表示を用いて説明する。

B_2O_3 は必須ではないが、ガラスの軟化点を下げ、ガラスを安定化するために 40 % 未満の範囲で含有してもよい。40 % 以上では前記ホウ酸揮散量が多くなる。好ましくは 35 % 以下、より好ましくは 30 % 以下である。

SiO_2 は必須ではないがガラスを安定化させる成分であり 60 % まで含有してもよい。60 % 超では軟化点が高くなる。

PbO 、 Bi_2O_3 および ZnO はいずれもガラスの軟化点を下げる成分であり

いずれか 1 種以上を含有しなければならない。PbO + Bi₂O₃ + ZnO が 30 %未満では軟化点が高くなる。75 %超ではガラスが不安定になる。

なお、PbO、Bi₂O₃、ZnO の含有量はそれぞれ 50 %以下、25 %以下、30 %以下である。

Al₂O₃ は必須ではないがガラスを安定化させる成分であり 20 %まで含有してもよい。20 %超では軟化点が高くなる。

MgO、CaO、SrO および BaO はいずれも必須ではないが、ガラスを安定化するために合計で 30 %まで含有してよい。30 %超ではガラス化が困難になる。

Li₂O、Na₂O および K₂O はいずれも必須ではないが、ガラスの軟化点を下げるために合計で 30 %まで含有してよい。30 %超では α が大きくなりすぎる、または電気絶縁性が低下するおそれがある。

前記好ましい低融点ガラス粉末は本質的にこれら成分からなるが、本発明の目的を損なわない範囲で他の成分を含有してもよい。

次に、前記 2 以上の金属電極 2 の各一部を被覆するように無機物粉末層 3 a、3 b が積層されたガラス基板 1 を加熱して、前記無機物粉末層 3 a、3 b を焼成する。該焼成を行う温度はガラス基板 1 の T_g より低い温度とされ、典型的には 540 ~ 620 °C であり、その温度に保持される時間は典型的には 30 ~ 60 分間である。なお、無機物粉末層 3 a、3 b には樹脂（バインダ）等が添加されてもよいが、該樹脂を充分分解させるために、前記焼成を行う温度に昇温する前に、典型的には 350 ~ 400 °C に約 30 分間保持することが好ましい。

無機物粉末層 3 a および無機物粉末層 3 b からなる積層無機物粉末層を焼成して得られる誘電体層の厚さは典型的には 20 ~ 50 μ m、より典型的には 20 ~ 25 μ m である。

また、該誘電体層の ϵ は 1.1 以下であることが好ましい。1.1 超では PDP の消費電力が大きくなるおそれがある。より好ましくは 1.05 以下である。

図 1 においては金属電極の上に積層する無機物粉末層は 2 層であったが、積層する無機物粉末層は 3 層以上であってもよい。この場合、最上層の無機物粉末層

以外の無機物粉末層については前記無機物粉末層 3 a に関する説明が該当する。ただし、最上層の無機物粉末層以外の無機物粉末層を焼成して得られる焼成体の厚さの合計は、典型的には $15 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

また、無機物粉末層を積層する方法として、先にガラスペーストとして塗布する方法を例示したが、この他にたとえばグリーンシートとして貼り付ける方法が挙げられる。

たとえば 2 層の無機物粉末層 A、B を、無機物粉末層 B を最上層の無機物粉末層とするべく積層する場合、無機物粉末層 B を構成すべき低融点ガラス粉末 B 等の無機物粉末を、アクリル等の樹脂、ジブチルフタレート、ジメチルフタレート等の可塑剤およびトルエン、プロピレングリコールモノブチルエーテル等の溶剤と混合してスラリー B を作製し、該スラリー B をポリエチレンテレフタレート (PET) 等の支持フィルムにダイコート等の方法で塗布し、乾燥して溶剤を除去する。

次に、無機物粉末層 A を構成すべき低融点ガラス粉末 A 等の無機物粉末を用いて、スラリー B を作製したのと同様にしてスラリー A を作製し、前記支持フィルム上に塗布、乾燥されたスラリー B の上に塗布し、乾燥し、溶剤を除去する。

次に、スラリー A、B が塗布された前記支持フィルムを、金属電極が形成されたガラス基板の所望の部分に貼り付け、その後支持フィルムは剥がされ積層無機物粉末層が前記ガラス基板上に形成される。

グリーンシートの質量百分率表示での組成は、典型的には、低融点ガラス粉末 $60 \sim 80\%$ 、樹脂 $19 \sim 39\%$ 、可塑剤 $1 \sim 4\%$ 、であり、前記支持フィルムとしては通常は離型剤などで表面処理されたものが用いられる。

以上では、本発明を PDP の前面板に使用される金属電極付きガラス基板の製造に適用する場合を例にして説明したが、隔壁、蛍光体等が形成される PDP 背面用金属電極付きガラス基板の製造等にも本発明を適用できる。

実施例

表 2 および表 3 の B_2O_3 から CuO までの欄にモル%表示で示す組成となるように原料を調合、混合し、該混合された原料を白金ルツボに入れて 1200°C で

60分間溶解し熔融ガラスとした。次にこの熔融ガラスを流し出し、冷却して塊状のガラスとし、その一部をアルミナ製ボールミルを用いて粉碎しガラス粉末とした（例1-1～例8）。得られたガラス粉末の軟化点（単位：℃）および α （単位： $10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ）を表2および表3に示す。なお、 α は塊状のガラスを直径5mm、長さ20mmの棒状に加工し、示差熱膨張計を用いて測定した。

次に、これらガラス粉末を、エチルセルロース（バインダ）、 α -テルピネオール（溶剤A）またはジエチレングルコールモノブチルエーテルアセテート（溶剤B）と、表2および表3に質量百分率表示で示す割合で混合しガラスペーストとした。

表 2

例	1-1	1-2	2-1	2-2	3-1	3-2	4-1	4-2
B_2O_3	50	5	40	0	45	10	65	5
SiO_2	15	55	15	55	15	50	5	52
PbO	20	35	22	37	20	32	15	35
Al_2O_3	4	0	12.7	0	4.5	0	0	0
MgO	0	5	0	8	0	8	0	0
CaO	0	0	0	0	0	0	0	8
SrO	0	0	0	0	0	0	14.5	0
BaO	10.5	0	10	0	15	0	0	0
CeO_2	0	0	0.3	0	0	0	0	0
CuO	0.5	0	0	0	0.5	0	0.5	0
軟化点	580	570	590	580	580	575	600	570
α	75	73	70	73	75	69	70	73
ガラス粉末	75	60	70	60	75	60	70	60
バインダ	2	3	2	3	2	3	2	3
溶剤A	23	32	28	32	23	32	28	32
溶剤B	0	5	0	5	0	5	0	5

表 3

例	5-1	5-2	6-1	6-2	6-3	7	8
B ₂ O ₃	45	15	50	40	0	50	65
SiO ₂	15	45	15	15	55	15	5
PbO	25	33	20	22	37	20	15
Al ₂ O ₃	4	7	4	13	0	4	0
MgO	0	0	0	0	8	0	0
CaO	0	0	0	0	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	14.5
BaO	10.5	0	10.5	10	0	10.5	0
CeO ₂	0	0	0	0	0	0	0
CuO	0.5	0	0.5	0	0	0.5	0.5
軟化点	550	550	580	590	580	580	590
α	75	68	75	70	73	75	70
ガラス粉末	75	60	80	60	60	75	75
バインダ	2	3	2	3	3	2	2
溶剤A	23	32	18	32	32	23	23
溶剤B	0	5	0	0	5	0	0

次に、先に例A～Gについてしたと同様の方法により銀樹の長さを測定した。すなわち、図2の点線で示す部分に各ガラスペーストを表4および表5の第1層から第3層までの欄に示す順序で塗布した。例1～5においては積層される無機物粉末層は2層（第2層が最上層）、例6においては積層される無機物粉末層は3層（第3層が最上層）であり、いずれも実施例である。例7および例8は無機物粉末層は1層（単層）でありいずれも比較例である。各無機物粉末層を焼成して得られる各焼成体の厚さ（単位： μm ）を以下のようにして求めた。結果を表4、5の、厚さ1、厚さ2、厚さ3の欄に示す。

積層された各焼成体の厚さ：下層の一部を被覆しないように上層を積層した積層焼成体（階段状積層焼成体）を用いて測定した。すなわち、積層焼成体が階段状積層焼成体である以外は銀樹の長さの測定におけると同様に積層焼成体（階段状積層焼成体）を作製し、該積層焼成体の階段状の部分の各段差を測定すること

により各焼成体の厚さを求めた。

次に、表に示す焼成温度（単位：℃）に30分間保持する焼成を行って積層無機物粉末層または単層無機物粉末層を誘電体層とし、先に例A～Gについてしたと同様に、対向する櫛形状電極間に140Vの直流電圧を印加した状態で、温度が85℃、湿度が80％に保持された恒温恒湿槽内に2時間置いた後、取り出して銀樹の長さを測定した（単位：mm）。

なお、前記誘電体層の ϵ を次のような測定を行って求めた。すなわち、大きさが5cm×7.5cmであるガラス基板上の全面に銀ペーストを塗布し焼成後、前記誘電体層を形成したのと同様にして誘電体層を形成し、該誘電体層について20℃、1MHzにおける比誘電率を測定した。

表4

例	1	2	3	4
第1層	1-1	2-1	3-1	4-1
厚さ1	25	22	22	20
第2層	1-2	2-2	3-2	4-2
厚さ2	5	10	7	10
第3層	—	—	—	—
厚さ3	—	—	—	—
焼成温度	580	580	580	580
ϵ	9.7	10.1	10.0	9.4
銀樹	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1

表 5

例	5	6	7	8
第 1 層	5 - 1	6 - 1	7	8
厚さ 1	2 4	1 5	2 9	3 0
第 2 層	5 - 2	6 - 2	—	—
厚さ 2	5	7	—	—
第 3 層	—	6 - 3	—	—
厚さ 3	—	1 0	—	—
焼成温度	5 5 0	5 8 0	5 8 0	5 9 0
ϵ	1 0 . 3	1 0 . 4	9 . 6	8 . 0
銀樹	< 0 . 1	< 0 . 1	1 . 5	1 . 8

例 1 においてはガラスペーストを塗布する方法を用いたが、例 1 と同じガラス粉末を用いてグリーンシートとして貼り付ける方法も実施した。すなわち、第 1 層用、第 2 層用としてそれぞれ例 1 - 1、例 1 - 2 のガラス粉末を使用し、質量百分率表示組成が、ガラス粉末 6 4 . 2 %、ポリブチルメタクリレート 1 6 . 0 %、ジブチルフタレート 0 . 6 %、トルエン 1 9 . 2 %となるように調合してボールミルで混合し、第 1 層用ガラススラリーおよび第 2 層用ガラススラリーを作製した。

次に、PET フィルム上に第 2 層用ガラススラリーを日本シーダースサービス社製バーコーター (ROD No. 8) を用いて塗布し、1 0 0 °C で 1 時間乾燥した。次に、該第 2 層用ガラススラリーの上に第 1 層用ガラススラリーを同社製バーコーター (ROD No. 3 0) を用いて塗布し、1 0 0 °C で 1 時間乾燥し PET フィルム上にグリーンシートを作製した。

該グリーンシートを PET フィルムから剥離し、例 1 と同様に 1 c m × 3 c m の部分に貼り付け、5 8 0 °C に 3 0 分間保持する焼成を行なった。得られた誘電体層の厚さは 2 8 μ m であった。なお、第 2 層用ガラススラリーを焼成して得られる焼成体の厚さは 7 μ m、第 1 層用ガラススラリーを焼成して得られる焼成体の厚さは 2 1 μ m であった。

次に、先に例 A ~ G についてしたと同様に、対向する櫛形状電極間に 1 4 0 V

の直流電圧を印加した状態で、温度が85℃、湿度が80％に保持された恒温恒湿槽内に2時間置いた後、取り出した。銀樹の長さは0.1mm未満であった。

産業上の利用の可能性

本発明によれば、消費電力が小さく、かつ信頼性の高いPDPを実現できるPDP前面板およびPDP背面板を提供できる。

請求の範囲

1. アルカリ金属酸化物を1モル%以上含有するガラス基板上に2以上の金属電極を形成し、該2以上の金属電極の各一部を被覆するように、低融点ガラス粉末を質量百分率表示で50%以上含有する無機物粉末層を2層以上積層し、焼成して金属電極付きガラス基板を製造する方法であって、金属電極から最も離れている最上層の無機物粉末層に含有されている低融点ガラス粉末の B_2O_3 含有量が40モル%未満であり、該最上層の無機物粉末層を焼成して得られる焼成体の厚さを3 μm 以上とするべく該最上層の無機物粉末層の厚さが決められていることを特徴とする金属電極付きガラス基板の製造方法。

2. 前記2層以上積層された無機物粉末層を焼成して得られ、前記2以上の金属電極の各一部を被覆する誘電体層の比誘電率が1以下である請求項1に記載の金属電極付きガラス基板の製造方法。

3. 最上層の無機物粉末層に含有される低融点ガラス粉末が、下記酸化物基準のモル%表示で、

B_2O_3	0～40%未満、
SiO_2	0～60%、
PbO	0～50%、
Bi_2O_3	0～25%、
ZnO	0～30%、
Al_2O_3	0～20%、
$MgO+CaO+SrO+BaO$	0～30%、
$Li_2O+Na_2O+K_2O$	0～30%、

から本質的になり、 $PbO+Bi_2O_3+ZnO$ が30～75%である請求項1または2に記載の金属電極付きガラス基板の製造方法。

4. 2層以上積層された無機物粉末層のうち、最上層の無機物粉末層を除く無機物粉末層に含有されている前記低融点ガラス粉末の B_2O_3 含有量がいずれも40モル%以上である請求項1、2または3に記載の金属電極付きガラス基板の製

造方法。

5. B_2O_3 含有量が 40 モル%以上である低融点ガラス粉末が、下記酸化物基準のモル%表示で、

B_2O_3	40～70%、
SiO_2	0～60%、
PbO	0～50%、
Bi_2O_3	0～25%、
ZnO	0～30%、
Al_2O_3	0～20%、
$MgO+CaO+SrO+BaO$	0～30%、
$Li_2O+Na_2O+K_2O$	0～30%、

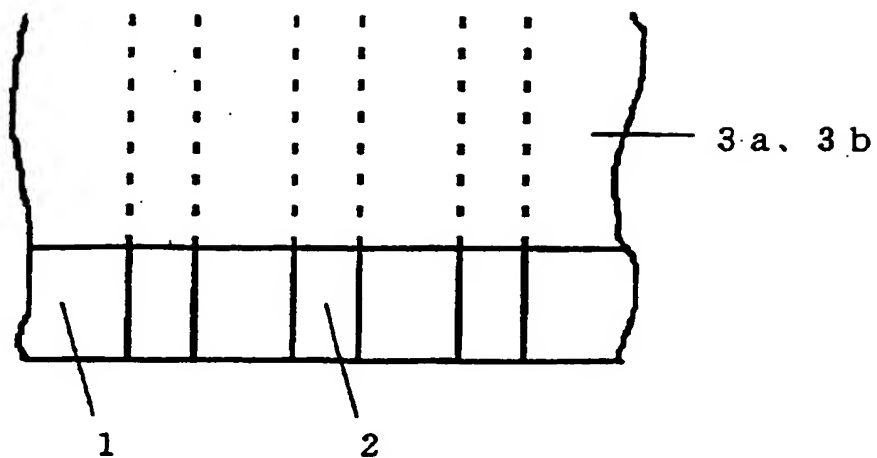
から本質的になる請求項 4 に記載の金属電極付きガラス基板の製造方法。

6. 金属電極が質量百分率表示で 50%以上の銀を含有する請求項 1～5 のいずれかに記載の金属電極付きガラス基板の製造方法。

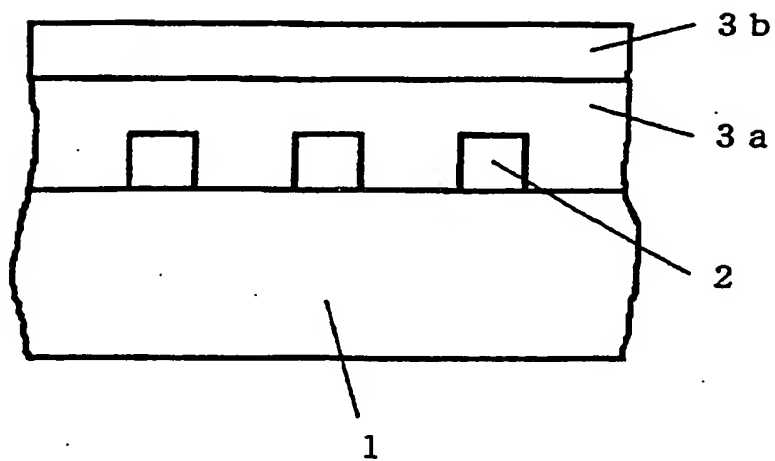
1/2

図1

(a)



(b)



2 / 2

図 2

